

03560.003412



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
KOJI KITANI) : Examiner: Not Yet Assigned
Application No.: 10/728,953) : Group Art Unit: Not Yet Assigned
Filed: December 8, 2003) :
For: METHOD FOR MAKING) :
PIEZOELECTRIC ELEMENT : February 5, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

2002-368250, filed December 19, 2002

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by
telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address
given below.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicant
Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

CFG03412

VS

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 1 9 日

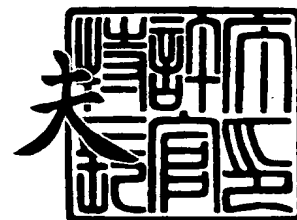
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 6 8 2 5 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 8 2 5 0]

出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

2 0 0 4 年 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 1 0 9 4 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 251111

【提出日】 平成14年12月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/00

【発明の名称】 圧電素子の製造方法

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 木谷 耕治

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上にガス・デポジション法を用いて圧電体膜を形成する工程を有する圧電素子の製造方法において、該圧電体膜を形成する工程が、ペロブスカイト構造を有する圧電材料の超微粒子を用いるものであり、該超微粒子を吐出手段から吐出し基板に達する間、該超微粒子に電界を加えるものであることを特徴とする圧電素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は圧電素子の製造方法、詳細には、ガス・デポジション法を用いた圧電素子の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

圧電素子は、歪みによって電界を生じる圧電効果、また、電界をかけると歪みを生じる逆圧電効果を有する素子で、圧電材料としては、主にチタン酸ジルコン酸鉛（以下、P Z T と略す）にストロンチウム、バリウム等の各種微量金属を添加したものが使われている。

【 0 0 0 3 】

従来、圧電素子は、原料粉を混合し、加圧し、焼結し、機械加工した後、電極材料を設け、分極して圧電性を付与する工程を経て製造されていた。

【 0 0 0 4 】

近年デバイスの小型化にともない、より薄く、より小さな個所への圧電素子の装着が必要となってきた。P Z T に代表される酸化物系の圧電材料は、脆性材料のため、これを用いて製造した圧電素子は、薄め加工に限度があり、0. 1 mm 程度よりも薄く加工するのが困難であった。また、高周波数帯域では接着剤の影響も無視できなくなる。このため、接着工程がなく、より薄い圧電素子を作成する圧電体膜の調製のために、ガス・デポジション法、水熱合成法、ゾル・ゲル

法など、種々の成膜方法が考案され、これらの方法により調製された圧電体膜を用いた圧電素子が試作されている。この中で数 μm ～数十 μm のいわゆる厚膜を生成する方法としては、ガス・デポジション法が注目されている。

【0005】

ガス・デポジション法による圧電素子の製造装置は、少なくとも、超微粒子浮遊室、膜形成室および搬送管から構成される。ガス・デポジション法は、超微粒子浮遊室において、生成または準備した超微粒子を搬送管を通じて不活性ガス等の搬送ガスにより膜形成室に導き、ノズルから高速噴射させることにより直接パターンを描画する乾式成膜方法である。

【0006】

超微粒子は、例えば、上記超微粒子浮遊室中で、アーク加熱法、抵抗加熱法等によって不活性ガス中で原材料を加熱し、蒸発させ生成させることができる。あるいは、予め準備したPZT等の超微粒子粉を用いることができる。超微粒子は、一般的には、0.1～1 μm の平均粒径を有するものが用いられる。

【0007】

超微粒子は、上記超微粒子を含む搬送ガス（キャリアガスと表すことがある）、あるいは、超微粒子浮遊室中に置いた超微粒子粉を搬送ガスで舞い上がらせて浮遊され、例えば、超微粒子浮遊室と膜形成室の圧力差により搬送管を通じて膜形成室に導かれ、ノズルから高速噴射させることにより、直接基板等の上にパターンを描画する乾式成膜方法等に用いられる。

【0008】

この方法の特徴としては、ゾル・ゲル法や水熱合成法に比べ、成膜速度が大きいこと、また、成膜温度が低いことなどが挙げられる。また、超微粒子は、通常の微粒子と比較し粒径が小さいため、比表面積が非常に大きく、極めて活性となり、基板との衝突エネルギーにより超微粒子が結合し、圧電体膜が形成される。このような例として、特許文献1～4などに開示された方法を挙げることができる。これらの特許文献には、ガス・デポジション法で成膜した後、電極をつけて、分極処理を行なう圧電素子の製造方法が開示されている。

【0009】

【特許文献1】

特開平6-285063号公報

【特許文献2】

特開平11-334066号公報

【特許文献3】

特開平11-330577号公報

【特許文献4】

特開2001-152360号公報

【0010】**【発明が解決しようとする課題】**

PZTが圧電性を発生するメカニズムを簡単に記す。PZTの結晶構造（ペロブスカイト構造）は正負イオンの重心がずれている。このずれが電気双極子となり、PZTは、自発分極を持ち、圧電性を有する。

【0011】

PZT粒子においては、0.2～0.4 μm 程度の大きさのドメインが形成され、それぞれが自発分極した電気双極子を有しそれぞれが圧電性を持つ。通常のPZT圧電体膜の作製工程では、多結晶性の焼結体を得られ、各結晶粒子の結晶軸がランダムに配向されるため、各結晶粒子に形成されるドメインの自発分極もランダムな方向を向く。このため、これらの各ドメインの電気双極子が全体的には相殺され、焼結体の圧電性は消滅する。そこで焼結体に圧電性を付与するために、各ドメインの自発分極の向きを揃える工程（分極工程）を施す必要がある。

【0012】

分極工程における、分極付与条件は、PZTの組成により差異があるが、一般には、100℃～150℃の温度下で、1～5 kV/mmの電界を30分～1時間印加する。分極工程において、上記条件で電界をかけることによって、各結晶粒子の電気双極子は、各ドメインとも一定方向に配向される。焼結体は、多結晶性であり、各結晶粒子は、物理的に周囲の結晶粒子と固着しているため、温度と時間をかけて徐々に結晶粒子を変形させ、各結晶粒子の電気双極子の配向方向を変位させる。

【0013】

したがって、分極工程を有する圧電素子の製造方法は、加温、電圧印加、洗浄など種々の工程が必要になるだけでなく、上記電気双極子の配向による歪みが生じるため、寸法精度が落ちるなどの性能上の問題点も持っていた。

【0014】

分極工程を要せずに成膜する方法として、水熱合成法が知られているが、成膜速度が低いこと、溶媒の残留などの短所があり、膜厚の大きな圧電体膜の作製には不向きであることが確認されている。

【0015】

そこで本発明は、ガス・デポジション法によって、分極工程なしで圧電性を有する圧電体厚膜を形成し圧電素子を得ることができる方法を提供することを目的とするものである。

【0016】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、次に記載する事項により特定することができる。

(1) 基板上にガス・デポジション法を用いて圧電体膜を形成する工程を有する圧電素子の製造方法において、該圧電体膜を形成する工程が、ペロブスカイト構造を有する圧電材料の超微粒子を用いるものであり、該超微粒子を吐出手段から吐出し基板に達する間、該超微粒子に電界を加えるものであることを特徴とする圧電素子の製造方法。

【0017】**【発明の実施の形態】****【0018】**

本発明の実施の一形態を実施例を用いて説明する。

【実施例】

図1において、超微粒子浮遊室1の内部には、ペロブスカイト構造をもつ平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ のPZT本焼粉の超微粒子粉が供給される。超微粒子浮遊室1に配設されたキャリアガス導入管3から導入されるキャリアガス(Arなど)によ

り超微粒子粉は攪拌され超微粒子がキャリアガス中に浮遊している。図 1 では、2 本の導入管 3 を記載しているが、1 本でも、また、さらに多くして浮遊粒子の制御性をよくすることもできる。また、超微粒子浮遊室 1 は搬送管 4 によって連通された膜形成室 2 とともに、独立に制御できる排気系 5 によりそれぞれ圧力を調節し、両室の差圧を設ける。本実施例においてはこの差圧を 5 0 0 T o r r とした。この差圧により、超微粒子浮遊室 1 において浮遊している超微粒子は、搬送ガスとともに搬送管 4 を通じて膜形成室 2 に導かれ、ノズル 6 から高速噴射される。

【 0 0 1 9 】

ノズル 6 は、アルミナなどの絶縁性継手 8 により絶縁された導電性のノズル先端部 7 を有し、外部電源 1 1 により直流電圧を印加することができる。本発明においては、印加電界が 0 . 5 ~ 3 k V / m m の範囲とするのが好ましく、1 ~ 2 k V / m m の範囲とするのがより好ましい。本実施例においては、基板に対し、ノズル先端部 7 がマイナスになるように接続した。

【 0 0 2 0 】

ノズル先端部 7 は、摩耗防止と導電性を両立させるため、コバルトを結合剤とする超硬材（タングステンカーバイド）から作製するのが好ましく、外径は ϕ 2 0 m m 、中央部に ϕ 0 . 8 m m の吐出口が設けられ、吐出口側の面は平面に研磨されている。

【 0 0 2 1 】

膜形成室 2 には、水平方向に動作するグラウンド電位のステージ 9 が備え付けられており、ステージ 9 の上面は正確にノズル先端部 7 の面と平行になるように設置されている。基板 1 0 として、任意の基板を用いることができる。

【 0 0 2 2 】

本実施例においては、基板 1 0 として、0 . 3 m m 厚の S U S 製の基板を使用した。膜形成室の温度は室温とした。基板 1 0 はステージ 9 と電氣的、機械的に結合されており、ステージ 9 を動作させることで基板 1 0 の上に P Z T 超微粒子を用いてラインを描画した。

【 0 0 2 3 】

本実施例で使用した材料、条件は以下の通りである。

PZT本焼粉：NECトーキン（株）製 N-61（商品名）材の本焼材をミリングで粉碎したもの

ステージの動作スピード： $100\ \mu\text{m}/\text{s}$

ノズル先端部7と基板10の距離： $4.7\ \text{mm}$

ノズル先端部7の電位： $-15\ \text{kV}$

【0024】

1ラインのライン幅は $0.8\sim 1.0\ \text{mm}$ で、膜厚は触針式膜厚計で測定したところ $160\ \mu\text{m}$ 程度の厚膜であった。ライン幅方向に $0.7\ \text{mm}$ ずつ送り、10回描画することで幅 $7\ \text{mm}$ 、長さ $10\ \text{mm}$ のPZTを成膜したSUS板が得られた。

【0025】

電気特性を調べるために、メッキ法にて $1\ \mu\text{m}$ のNi膜を上記PZT膜上に形成し、 $0.1\ \text{mm}$ の銀綫線を用いて上記Ni膜およびSUS基板に電極リード線を取り付け圧電素子を作製した。この圧電素子を用いてインピーダンス測定により共振周波数特性を測定したところ、圧電素子の長さ方向の縦振動モードの共振周波数、 $240\ \text{kHz}$ においてインピーダンス特性にピークが現れた。また、上記圧電素子の厚みと容量から算出した比誘電率は1100程度であった。

インピーダンス測定によってピークが現れたことから、本実施例の圧電素子のPZT膜は分極された状態にあると考えられる。

【0026】

図2に概念的に示すように、基板とノズル先端部との間に電位差を設けることにより基板とノズル先端部との間の空間に電界が形成され、吐出口の近傍においてはランダムな方向を向いていた超微粒子の自発分極が、上記電界によりマクロ的に配向され、電界の方向に配向された電気双極子を有する圧電体膜が形成されたものと考えられる。一方、本実施例の圧電素子の比誘電率がメーカーカタログ値（比誘電率1400）よりも低いことから、本実施例の圧電素子は、上記カタログ記載のものに比較して密度が低いものであるかまたは電気双極子の配向度が小さかったと推定される。

【0027】

ガス・デポジションで成膜した後に分極した場合は、分極前後で歪み、成膜した基板ともども変形してしまう。それに対し本発明で製作した場合は、成膜の時の衝撃による極微小な変形以外、基板の変形はほとんどない。

【0028】

また、基板が樹脂である場合は、ノズル先端部に電圧を印加する際に、予め樹脂基板上にメッキ、スパッタなどでNi、Al、Ptなどの金属層を設け、その金属層をグラウンド電位にして電圧を印加し電界を形成し、上記実施例と同様にして圧電体膜を形成することができる。

【0029】

本実施例においては、ノズル先端部側の電位を基板側電位よりも低くしたが、当然、逆方向の電圧を印加し、ノズル先端部側の電位が基板側の電位よりも高くすることもできる。この場合は、電気双極子の配向方向は、上記の例とは逆の方向になる。

【0030】

また、ノズルから超微粒子を吐出させるときに放電すると、超微粒子または圧電体膜を構成するPZTが分解し、Pb、Ti等が析出され、得られた圧電体膜が導電性を有することがある。この放電を抑えるために、電流制限回路を設けるのが好ましい。電流制限回路は、外部電源に設けることも、外部電源と基板またはノズル先端部を接続する配線部に設けることもできる。本実施例においては、配線部に直列に1MΩの抵抗を配置し（不図示）、ラッシュ電流が流れないように対処した。

【0031】

また、搬送管の摩耗粉が混入した場合においても、上記放電を起こさせないようにするために、超微粒子浮遊室1、搬送管4の内部は不導体で作製するのが好ましい。

【0032】

本実施例においては、ノズル先端部と基板との間に電圧を印加したが、ノズルとは別に、ノズル近傍に電極を設け、これに電圧を印加することによりノズル先

端部近傍の基板との間の空間に電界を形成させもよい。

【0 0 3 3】

【発明の効果】

P Z T 等の圧電材料を用いて作製した圧電素子は、焼結法によって製造すると、結晶粒子の結晶軸がランダムな方向に向くために圧電性を示さなくなり、圧電性を持たせるために分極処理を行う必要があるのに対し、本発明の製造方法においては、ペロブスカイト構造を有する圧電材料の超微粒子が自発分極を有することに着目し、ペロブスカイト構造を有する圧電材料の超微粒子を用いて、圧電体膜を直接基板上に形成するガス・デポジション法において、吐出された超微粒子に電界を加えることにより、超微粒子の電気双極子を整列させ、分極処理をせずに圧電性を持った圧電体厚膜を形成し圧電素子を製造することができる。例えば、低融点の樹脂製の基板上にも本発明の方法により分極処理をせずに直接圧電性を有する P Z T 厚膜を形成することができる。

【0 0 3 4】

本発明によれば、圧電体膜を形成した後に分極処理をする必要がないので、高温下での分極処理工程をなくし、また、これにより分極処理に不可避な歪み、応力の発生が起きず、寸法精度の高い圧電素子、これを用いた圧電アクチュエータ、センサ等を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施態様の構成を示す模式図である。

【図 2】

超微粒子の電気双極子の電界による配向を説明するための概念図である。

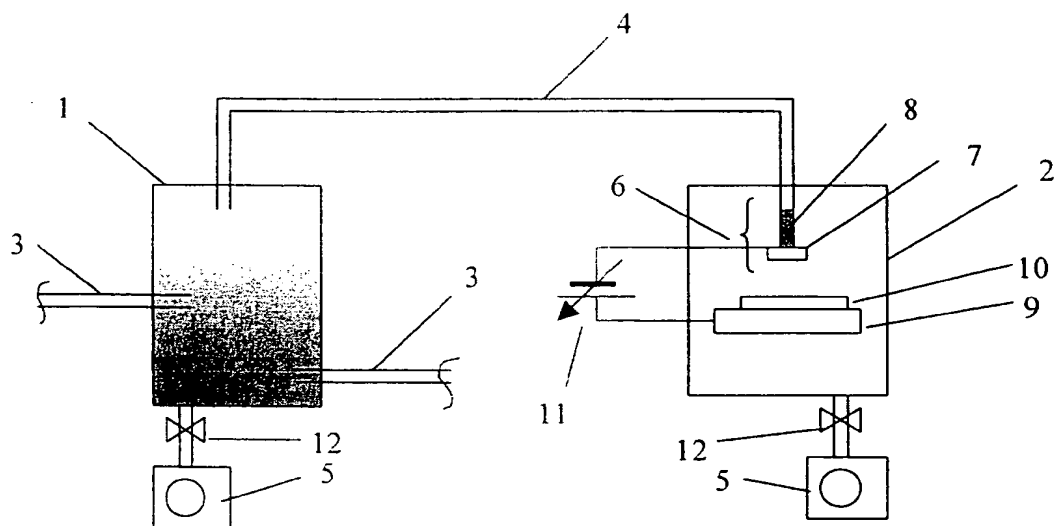
【符号の説明】

- 1：超微粒子浮遊室
- 2：膜形成室
- 3：キャリアガス導入管
- 4：搬送管
- 5：排気系

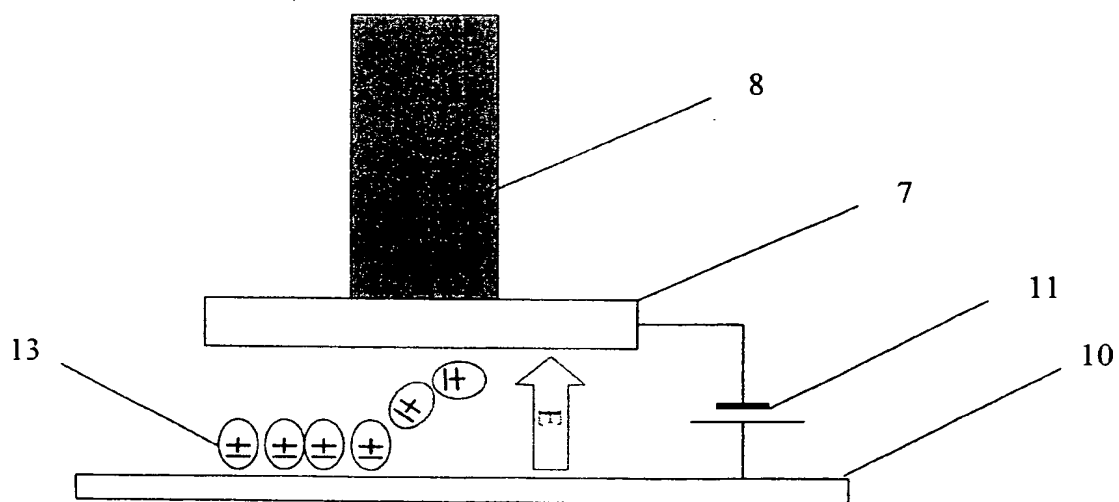
- 6：ノズル
- 7：ノズル先端部
- 8：絶縁性継手
- 9：ステージ
- 10：基板
- 11：外部電源
- 12：バルブ
- 13：超微粒子

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガス・デポジション法によって、分極工程のない圧電素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上にガス・デポジション法を用いて圧電体膜を形成する工程を有する圧電素子の製造方法において、該圧電体膜を形成する工程が、ペロブスカイト構造を有する圧電材料の超微粒子を用いるものであり、該超微粒子を吐出手段から吐出し基板に達する間、該超微粒子に電界を加えるものであることを特徴とする圧電素子の製造方法。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 6 8 2 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社